

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-002919

(43)Date of publication of application : 13.01.1981

(51)Int.Cl.

C07C 1/04
C07C 9/04
// C10K 3/04

(21)Application number : 54-078890

(71)Applicant : JGC CORP

(22)Date of filing : 22.06.1979

(72)Inventor : TODA TSUTOMU
HORIE AKIRA

(54) PREPARATION OF GAS RICH IN METHANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain conc. methane, by removing steam prtly from a reformed gas from an adiabatic reactor comprising only one reaction zone in the methanization of a hydrocarbon, and by feeding the rest cooled to such an extent as not to condense steam to the reactor.

CONSTITUTION: A $\geq 2C$ hydrocarbon is reformed with steam adiabatically at 350W 550°C to give a reformed gas comprising methane, H₂, CO, CO₂ and steam. In feeding the gas to a methanization zone, steam is partly removed to reduce the dew point of the gas, and the gas is cooled to such an extent as not to condense the remaining steam. The cooled gas is then fed to one adiabatic methanization zone to give a gas rich in methane free from the steam and CO₂. The reactor may comprise only one catalyst bed, and is very simple in construction because a built-in heat exchange surface is unnecessary. The methane concentration can be increased by decrease in partial pressure of steam with decreasing feed temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1981-18059D

DERWENT-WEEK: 198111

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Methane-rich gas prodn. - includes
contacting

hydrocarbon with water vapour at
elevated temp.,

methanising, recycling gas and
repeating process

PATENT-ASSIGNEE: JGC CORP [JAGA]

Jp App -

54-078890

PRIORITY-DATA: 1979JP-0078890 (June 22, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 56002919 A

January 13, 1981

N/A

000

N/A

INT-CL (IPC): C07C001/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56002919A

BASIC-ABSTRACT:

Hydrocarbon of 2 or more C atoms is contacted with water vapour at 350 to 550 deg.C to give a mixed gas contg. methane, hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and water vapour. The resulting mixed gas is methanised. Then a part of the water vapour is removed and the rest of the gas is recycled to the methanisation zone. By repeating these steps a gas of high methane gas content is obtained.

Part of the resulting gas is withdrawn, introduced to liquid gas separator in which water is removed, and then introduced to a carbon-dioxide absorbing

column where carbon dioxide is removed. In this way,
methane-rich gas contg.
only a trace of water vapour and carbon dioxide gas can be
obtained.

TITLE-TERMS: METHANE RICH GAS PRODUCE CONTACT HYDROCARBON
WATER VAPOUR ELEVATE
TEMPERATURE METHANISATION RECYCLE GAS REPEAT
PROCESS

DERWENT-CLASS: H06

CPI-CODES: H04-E05; H06-A; H09-D;

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-2919

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 1/04
9/04
// C 10 K 3/04

識別記号 庁内整理番号
7009-4H
7731-4H

③ 公開 昭和56年(1981)1月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑬ メタンに富むガスの製造法

⑭ 発明者 堀江明

横浜市戸塚区岡津町2601番地

⑮ 特 願 昭54-78890

⑯ 出 願 人 日揮株式会社

⑰ 出 願 昭54(1979)6月22日

東京都千代田区大手町2丁目2

⑱ 発明者 戸井田努

番1号

横須賀市桜ヶ丘2-20-1-133

⑲ 代理人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

メタンに富むガスの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 炭素数3以上の炭化水素を350-550℃で断熱的に水蒸気改質して得られるメタン、水素、一酸化炭素、炭酸ガスおよび水蒸気よりなる改質ガスをメタン化した後、水蒸気と炭酸ガスを除去してメタンに富むガスを製造する方法において、改質ガスから水蒸気を除去し、且つ残部の水蒸気が凝縮しない程度に冷却して一箇の断熱的メタン化反応槽域に供給してメタン化することと特徴とするメタンに富むガスの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はメタンに富むガスの製造法に関するものであつて、炭化水素を水蒸気改質して得られる改質ガスをメタン化してメタン濃度の高いガスを製造する方法に関する。

一酸化炭素、二酸化炭素を水素化してメタン

に転換する所謂メタン化反応は発熱反応であり、このメタン化反応は平衡論的にいえば反応温度が低い方が望ましい。このため反応器に供給する原料の温度を比較的低温に保持する方法が提案されている。しかしながらメタン化反応器に供給する改質ガスには水蒸気が多量に含まれているため、改質ガスが露点以下になると水蒸気が凝縮して触媒活性の低下、材質の腐蝕などを招くので供給温度の低下には限度がある。又メタン化反応器を数個設け、反応器間に冷却器を設置して発熱を制御する方法がとられるが、この方法は冷却器の増加、ユーティリティの増加を招くなどの不利をともなう。かような欠点を改善する方法が特公昭53-20481号に提案されている。この方法は改質ガスの一部を直列に配置された複数個のメタン化反応槽域に供給し、改質ガスの残部を冷却して凝縮した水を除去した後メタン化反応槽域間に供給してメタン化する方法である。この方法によりメタン化にともなう種々の問題点が解決されるものの、

反応器に複数個の反応帯域を設けて段間ガスを供給する方法をとるために、反応器の構造は直線とならざるを得ない。本発明の目的は特公昭53-20481号に開示された方法の改良であり、一個の反応帯域のみを有する、構造の簡単な断熱反応器を使用する改質ガスのメタン化方法を提供することにある。

本発明の方法でメタン化原料として用いられるガスは、炭素2以上の炭化水素よりなる原料と水蒸気とを温度350～550℃、圧力0～100 kg/cm²の条件下にニッケル触媒と断熱的に接触させるという通常の低温水蒸気改質によつて得られる改質ガスである。この場合原料の炭素1原子当りに対する水蒸気のモル比は0.8～1.0である。こうして得られる改質ガスは主としてメタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素および水蒸気よりなる混合ガスである。

本発明の方法は改質ガスをメタン化することであり、メタン化帯域に改質ガスを供給する段階で水蒸気の一部を除去することによりガスの露

点を低下せしめ供給温度の低下を可能ならしめるとともに、水蒸気分圧の低下によつて平衡論的にもメタン濃度を増大出来るので1個のメタン化帯域のみで複数の場合と同様のメタンに富むガスが得られる。水蒸気を除去する割合は改質ガスに含まれる全水蒸気量の10～95%である。本発明の方法では改質ガスから水蒸気の一部を除去するとともに、改質反応器からの流出温度よりは低く、且つ残部の水蒸気が乾燥しない温度に冷却してメタン化反応帯域に供給する。改質ガス組成と所望のガスのメタン濃度が与えられている場合水蒸気の除去割合を選択することにより、必要な供給温度が平衡計算から求めることが出来る。そしてこの温度は通常350℃～150℃の範囲内にある。

本発明におけるメタン化反応帯域は、通常の断熱反応器内に設けられた1個のメタン化用触媒床よりなる。それ故本発明の方法に用いられる反応器は単に1個の触媒床を設けるのみでよく、しかも触媒床の加熱、反応熱除去を行うた

- 3 -

- 4 -

めの熱交換面を内蔵させる必要がないので極めて構造が簡単である。メタン化用触媒は一般にメタン化反応に用いられる触媒が使用出来るが、ニッケル系触媒が好ましく、特に低温活性が高く、炭素析出性の少ないニッケル系触媒、例えば銅-クロム・マンガン酸化物やウラン酸化物を促進剤として含むニッケル触媒が好ましい。

次に図面によつて本発明の方法をさらに具体的に説明する。図に於いて水蒸気がライン1より、炭化水素はライン2よりそれぞれ加熱炉3に入り、350～550℃に昇温される。昇温された混合ガスはライン4を経由して水蒸気改質用触媒が充填されている反応器5に入り、ここで水蒸気改質が行われる。ライン6を流れる改質ガスは主としてメタン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素および水蒸気よりなる混合ガスである。次に改質ガスを分割して熱交換器7で水蒸気を乾燥しない程度に冷却する。この冷却は場合によつては省略しうる。一方残部の改質ガスを熱交換器9で冷却して水蒸気を乾燥させ炭素

分離器10で炭素水を除去した冷却ガスをライン12を経由して熱交換器7からの改質ガスに混合せしめる。改質ガスを分割する割合および熱交換器7、9での冷却後のガス温度は、混合後の温度がメタン化帯域への所定のガス供給温度となるように選択されるべきである。水蒸気の一部が除去され、所定の温度に冷却された改質ガスは1個のメタン化用触媒床14を有する断熱反応器13に供給され、上記触媒床をメタン化反応帯域としてメタン化される。メタン化されたガスはライン15、熱交換器16およびライン17を経由して炭素分離器18に送られ、炭素した水がライン19から除去される。水分を除去したガスは更に炭素ガス吸収塔21で炭素ガスを除去してメタンに富むガスをライン22より得る。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

図と同様の装置を用いて、図について既に説明した方法によつてメタンに富むガスの製造を

- 5 -

- 6 -

行つた。

ニッケル系水蒸気改質触媒を用いて炭素数 6.1 のナフサの水蒸気改質を行つて $1.8 \text{ m}^3/\text{hr}$ の流量で 500°C 、 $1.15 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の改質ガスを得た。改質ガスは以下のような組成であつた。

$\text{CH}_4 \dots 4.67\text{モル\%}$ $\text{H}_2 \dots 2.5\text{モル\%}$
 $\text{CO} \dots 1.2\text{モル\%}$ $\text{CO}_2 \dots 1.57\text{モル\%}$
 $\text{H}_2\text{O} \dots 27.1\text{モル\%}$

改質ガスからの水蒸気除去は 3 種の割合で行つた。これら 3 つの場合 (I、II、III) について、

(A) 水蒸気の除去割合、(B) メタン化反応器への供給温度を第 1 表に示す。

第 1 表

	(A) %	B ($^\circ\text{C}$)
(I)	25	289
(II)	50	299
(III)	75	325

メタン化用触媒として、銅・クロム・マンガノ酸化物 3 重量% を促進剤として含有する遊離土

- 7 -

特開昭 56-2919 (3)

組種のニッケル触媒 (ニッケル含量 40 重量%) を使用した。この触媒 500 g を採取し、管状の断熱反応器に充填して 1 ケの断熱的メタン化反応帯域を形成せしめる。反応器は管壁を保温材で断熱し、上部にガス入口、底部にガス出口と触媒出口口を有し、管内壁の下部に触媒支持用の網を設けた極めて構造の簡単な断熱反応器であつた。

改質ガスから水蒸気除去および冷却を行つた後、得られたガスを前述の断熱反応帯域に供給してメタン化を行い、反応帯域を出た後水蒸気および炭酸ガスを除去してメタン含有ガスを得た。反応条件およびガス組成は第 2 表の通りであつた。

- 8 -

第 2 表

	I	II	III
水蒸気の除去割合	25%	50%	75%
反応帯域への供給温度	289 $^\circ\text{C}$	299 $^\circ\text{C}$	325 $^\circ\text{C}$
反 応 圧 力	$1.15 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$	左 同	左 同
反応帯域の出口温度	285 $^\circ\text{C}$	295 $^\circ\text{C}$	324 $^\circ\text{C}$
ガス組成			
CH_4 (モル%)	6.41	6.40	6.43
H_2 "	12.7	12.0	12.7
CO "	1.6	1.6	1.7
CO_2 "	21.6	21.6	21.4

実施例 2

実施例 1 と同じガスを用いて、水蒸気の除去割合が 75%、圧力が $1.15 \text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、供給温度が 280°C の場合についてメタンに富むガスの製造を行つた。製造方法は実施例 1 と同様である。その結果反応帯域から 348°C の生成ガスが得られ、このガスから水蒸気及び炭酸ガス

- 9 -

を除去することにより下記の組成をもつメタンに富むガスが得られた。

$\text{CH}_4 \dots 8.601\text{重量\%}$ $\text{H}_2 \dots 1.96\text{重量\%}$
 $\text{CO} \dots 0.13\text{重量\%}$

以上のように本発明の方法によりメタンに富むガスを得ることが出来る。特に実施例 2 に示されるように従来数個のメタン化反応帯域を使用しなければ得ることが困難であつた 8.6 以上という高純度のメタンに富むガスを、本発明の方法により得ることが出来る。この場合構造の簡単な 1 個の反応器を使用するのみで所望のメタンに富むガスが得られるので従来法に比して優つてゐることは明らかである。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法を実施するに連したフロ-ダイアグラムである。

8 --- 加熱炉 9 --- 改質反応器
 7, 9, 10 --- 熱交換器 10 --- 気液分離器
 13 --- 断熱反応器
 14 --- メタン化用触媒床 (メタン化反応帯域)

- 10 -

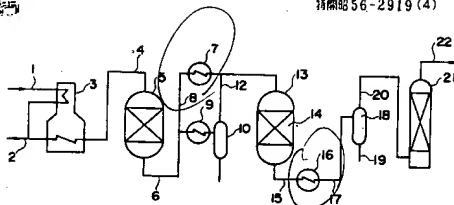
特許出願人

日揮株式会社

代理人 弁理士

月村

外一名



(Fig. 1)

- 11 -

手続補正書

昭和54年7月27日

特許庁長官 川原能雄殿

4. 補正の内容

別紙の通り

7. 添付書類の目録

別紙

1通

1. 事件の表示

昭和54年 特許願第78890号

2. 発明の名称

メタンに含むガスの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区大塚町2丁目3番1号

(441) 日揮株式会社

代表者 鈴木 義雄

4. 代理人

東京都千代田区麹町4丁目5番地(平102)

(6610) 弁理士 月村 外一名

電話東京(352) 8871 ~ 3

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の



- 1 -

- 2 -

特許請求の範囲

1. 炭素数2以上の炭化水素を350～550℃で断熱的に水蒸気改質して得られるメタン、水素、一酸化炭素、炭酸ガスおよび水素気よりなる改質ガスをメタン化した後、水素気と炭酸ガスを除去してメタンに富むガスを製造する方法において、改質ガスから水素気の一部を除去し、且つ残部の水素気が濃縮しない程度に冷却して一箇の断熱的メタン化反応領域に供給してメタン化することを特徴とするメタンに富むガスの製造法。